

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
19 février 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/014836 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07C 67/22(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002333

(22) Date de dépôt international : 23 juillet 2003 (23.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02 09443 25 juillet 2002 (25.07.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne-Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CH-
ENEDE, Alain [FR/FR]; Chemin de la Réglane, La
Papette, F-38200 Vienne (FR). SAINT-JALMES, Lau-
rent [FR/FR]; 16, rue Latouche Tréville, F-69330 Meyzieu
(FR). TIREL, Philippe-Jean [FR/FR]; Lotissement les
Erables, Rue des Chanturières, F-69360 Communay (FR).
ROUSTAN, Alain [FR/FR]; 75, chemin du Clos Burtin,
F-69230 ST Genis Laval (FR).(74) Mandataire : DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude;
RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle,
40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cédex (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapportEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(54) Title: METHOD OF PREPARING AN ESTER OF AN AROMATIC CARBOXYLIC ACID BEARING AT LEAST ONE
PERFLUOROALKYL GROUP(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN ESTER D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE AROMATIQUE PORTEUR D'AU
MOINS UN GROUPE PERFLUOROALKYLE

(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing an ester of an aromatic carboxylic acid bearing at least one perfluoroalkyl group on the aromatic ring and, more specifically, alkyl esters with low carbon condensation. The inventive method is characterised in that it consists in (i) reacting an aromatic compound bearing at least one perfluoroalkyl group and at least one nitrile group on the aromatic ring, an alkanol and a strong protonic acid at a temperature of at least 45 °C and (ii) recovering the ester thus produced.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un ester d'un acide carboxylique aromatique porteur d'au moins un groupe perfluoroalkyle sur le cycle aromatique et plus particulièrement les esters d'alkyle à faible condensation en carbone. Le procédé de préparation d'un ester d'un acide carboxylique aromatique porteur d'au moins un groupe perfluoroalkyle sur le cycle aromatique selon l'invention est caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir un composé aromatique porteur d'au moins un groupe perfluoroalkyle et d'au moins un groupe nitrile sur le cycle aromatique, un alcanol et un acide protonique fort, à une température d'au moins 45°C, puis à récupérer l'ester obtenu.

PROCEDE DE PREPARATION D'UN ESTER D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE
AROMATIQUE PORTEUR D'AU MOINS UN GROUPE PERFLUOROALKYLE.

5 La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un ester d'un acide carboxylique aromatique porteur d'au moins un groupe perfluoroalkyle sur le cycle aromatique et plus particulièrement un groupe trifluorométhyle.

10 L'invention vise notamment les esters d'alkyle à faible condensation en carbone.

Elle concerne tout particulièrement la préparation des (trifluorométhyl)benzoates de méthyle.

15 Il existe plusieurs voies de synthèse des esters d'acide (trifluorométhyl)benzoïque au départ de matières premières différentes.

Ainsi, il est décrit dans J. Org. Chem. (1989), 54(13), 3062 – 3068, un procédé de préparation qui réside dans une première étape de préparation d'un magnésien à partir du 3-bromotrifluorométhylbenzène et ensuite sa condensation avec du dioxyde de carbone, suivie d'une acidification pour obtenir
20 l'acide 3-(trifluorométhyl)benzoïque et estérification directe par le méthanol, en présence d'un catalyseur acide. Le rendement obtenu est de 70 %.

Toutefois, ledit procédé présente l'inconvénient de faire intervenir le magnésien du 3-bromo(trifluorométhyl)benzène qui est instable et peut conduire à des explosions (voir Chemistry and Industry du 23 janvier 1971 p. 120).

25 Il est également connu de préparer l'ester méthylique de l'acide (trifluorométhyl)benzoïque par réaction du monoxyde de carbone et du méthanol avec un bromo(trifluorométhyl)benzène) mais ce procédé nécessite soit de l'électrochimie [J. Electroanal. Chem (1994), 379(1-2), 111-120], soit une catalyse métallique de type palladium [Synth. Comm. (1993), 23(10), 1361-
30 1370], donc particulièrement chère.

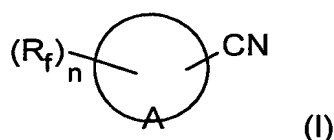
Le problème qui se pose est que la fabrication de l'acide carboxylique aromatique, précurseur de l'ester, est difficile à faire.

35 La présente invention a pour objectif de fournir un procédé palliant les inconvénients précités et permettant l'accès à des esters selon une toute autre voie.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, un procédé de préparation d'un ester d'un acide carboxylique

aromatique porteur d'au moins un groupe perfluoroalkyle sur le cycle
aromatique selon l'invention est caractérisé par le fait qu'il consiste à faire
réagir un composé aromatique porteur d'au moins un groupe perfluoroalkyle et
d'au moins un groupe nitrile sur le cycle aromatique, un alcool et un acide
protonique fort, à une température d'au moins 45°C, puis à récupérer l'ester
5 obtenu.

Intervient dans le procédé de l'invention, un composé aromatique porteur
d'au moins un groupe nitrile et d'au moins un groupe perfluoroalkyle répondant
10 à la formule générale :

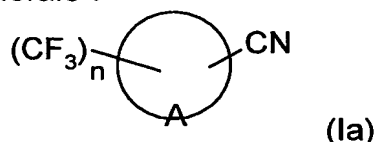


dans ladite formule (I) :

- A représente le reste d'un cycle benzénique ou naphtalénique,
- R_f représente une chaîne perfluoroalkyle de formule -[CF₂]_p - CF₃ dans
15 laquelle p représente un nombre allant de 0 à 10,
- n est un nombre au moins égal à 1, de préférence compris entre 1 et 3.

Les substrats mis en œuvre préférentiellement dans le procédé de
l'invention répondent à la formule (I) dans laquelle R_f représente un groupe
- CF₃ ou - CF₂ - CF₃, de préférence, un groupe trifluorométhyle et n est un
20 nombre égal à 1 ou 2.

L'invention vise plus particulièrement un composé aromatique porteur
d'au moins un groupe nitrile et d'au moins un groupe trifluorométhyle
répondant à la formule générale :



25 dans ladite formule (Ia) :

- A représente le reste d'un cycle benzénique ou naphtalénique,
- n est un nombre au moins égal à 1, de préférence compris entre 1 et 3.

Conformément au procédé de l'invention, on obtient l'ester directement
30 en partant d'un composé de type nitrile dès lors que l'on conduit la réaction à
une température d'au moins 45°C.

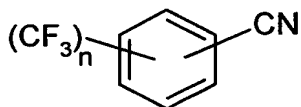
Comme il est mis en évidence dans les exemples, il n'y a pas formation
d'ester mais du chlorhydrate d'iminoester lorsque la température est inférieure

à 45°C ce qui implique nécessairement une étape d'hydrolyse supplémentaire afin d'obtenir l'ester.

Intervient dans le procédé de l'invention, un composé aromatique porteur d'au moins un groupe nitrile et d'au moins un groupe perfluoroalkyle, de préférence trifluorométhyle répondant à la formule générale (I).

Dans la suite du texte, ledit composé est désigné par l'expression « composé de type nitrile ».

Les substrats mis en œuvre préférentiellement dans le procédé de l'invention répondent à la formule (Ia₁) dans laquelle :

(Ia₁)

dans ladite formule (Ia₁) :

- n est un nombre au moins égal à 1, de préférence compris entre 1 et 3,
- au moins un groupe trifluorométhyle est en position 3, 4 ou 5.

Si le composé de formule (Ia₁) comprend un seul groupe trifluorométhyle (n = 1), celui-ci est avantageusement en position 3 ou 4.

Si le composé de formule (Ia₁) comprend deux groupes trifluorométhyle (n = 2), ceux-ci se situent de préférence, en position 3 et 4 ou 3 et 5.

L'invention n'exclut pas la présence d'autres substituants sur le cycle aromatique dans la mesure où ils ne gênent pas la réaction. On peut citer notamment des groupes alkyle ou alkoxy, groupes nitro ou atomes d'halogène, chlore ou brome.

D'une manière préférée, on fait appel à un substrat de départ présentant une bonne pureté. Ainsi, on préfère mettre en œuvre un composé comprenant moins de 10 % d'eau car la présence d'eau dans le milieu ralentit la cinétique réactionnelle.

Conformément au procédé de l'invention, on fait réagir le composé de type nitrile avec un alcool que l'on peut symboliser par la formule suivante :



dans ladite formule (II), R₁ représente un groupe alkyle, cycloalkyle ou arylalkyle.

Dans le cadre de l'invention, on entend par « alkyle », une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 15 atomes de carbone et de préférence de 1 ou 4 atomes de carbone.

Par « cycloalkyle », on entend un groupe hydrocarboné cyclique, comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence, un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle.

Par « arylalkyle », on entend un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié porteur d'un cycle aromatique monocyclique et comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, de préférence, benzyle.

On utilisera ci-après le terme "alcanol" de manière générique pour désigner tous les alcanols répondant à la formule (II).

Le procédé est plus particulièrement mis en œuvre pour un alcool aliphatique inférieur ayant de 1 à 4 atomes de carbone, tels que par exemple, le méthanol, l'éthanol, le trifluoroéthanol, le propanol, l'alcool isopropylique, le butanol, l'alcool isobutylique, l'alcool sec-butylique, l'alcool tert-butylique ; un alcool cycloaliphatique ayant de 3 à environ 8 atomes de carbone, tel que, par exemple, le cyclopentanol, le cyclohexanol ; un alcool aliphatique porteur d'un groupement aromatique ayant de 7 à environ 20 atomes de carbone tel que par exemple l'alcool benzylique, l'alcool phénéthylque.

Parmi les alcools précités, on met en œuvre de préférence dans le procédé de l'invention, le méthanol ou l'éthanol.

La quantité d'alcanol utilisée est au moins égale à la quantité stoechiométrique de la réaction.

Généralement, l'alcanol est mis en œuvre en une quantité telle que le rapport entre le nombre de moles d'alcanol et le nombre de moles de composé de type nitrile (I) varie entre environ 1 et environ 20, de préférence entre 2 et 6.

Un des avantages du procédé de l'invention est de pouvoir accéder à l'ester en milieu concentré. En effet, la concentration du composé de type nitrile dans le milieu peut être d'au moins 50 % en poids, de préférence comprise entre 70 et 85 % en poids.

Il est à noter que le procédé de l'invention n'exclut pas la mise en œuvre d'un solvant organique.

Une condition qui préside au choix du solvant, est qu'il ne doit pas réagir dans les conditions de la réaction.

Une deuxième exigence est qu'il doit répondre à certaines caractéristiques de basicité. En effet, ledit solvant ne doit pas être trop basique. Pour déterminer si un solvant satisfait à cette exigence, on apprécie sa basicité en se référant au "nombre donneur". On choisit un solvant organique polaire présentant un nombre donneur inférieur ou égal à 10. La borne inférieure ne présente aucun caractère critique. On choisit, de préférence, un solvant organique ayant un nombre donneur compris entre 2 et 10.

On rappellera que le "nombre donneur" ou "donor number" désigné de manière abrégée DN, donne une indication sur le caractère nucléophile du solvant et révèle son aptitude à donner son doublet.

Dans l'ouvrage de Christian REICHARDT, [Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry - VCH p.19 (1988)], on trouve la définition du "donor number" qui est défini comme le négatif ($-\Delta H$) de l'enthalpie (Kcal/mol) de l'interaction entre le solvant et le pentachlorure d'antimoine, dans une solution diluée de dichloroéthane.

Comme exemples de solvants organiques répondant aux caractéristiques de basicité précitées, susceptibles d'être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, on peut citer plus particulièrement les éther-oxydes aromatiques et, plus particulièrement, l'oxyde de diphenyle.

On peut également mentionner les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, halogénés ou non.

A titre d'exemples d'hydrocarbures aliphatiques, on peut citer plus particulièrement les paraffines tels que notamment, l'hexane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, les coupes pétrolières type éther de pétrole. On peut citer plus particulièrement les hydrocarbures aromatiques comme notamment le benzène, le toluène, les xylènes, le cumène, les coupes pétrolières constituées de mélange d'alkylbenzènes notamment les coupes de type Solvesso.

Comme exemples plus particuliers de solvants organiques, on peut citer les hydrocarbures halogénés aliphatiques et plus particulièrement, le n-chlorobutane, le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane ; les hydrocarbures halogénés aromatiques, et plus particulièrement, le mono- ou dichlorobenzène.

On peut également utiliser un mélange de solvants.

La quantité de solvant organique à mettre en oeuvre peut être variable. Elle peut être aussi importante que celle des réactifs. Ainsi, le solvant peut représenter de 10 à 50 % du poids du milieu réactionnel.

Conformément au procédé de l'invention, on fait réagir le composé de type nitrile et l'alcanol, en présence d'un acide protonique fort.

Intervient dans le procédé de l'invention, un acide protonique fort.

Par acide fort, on désigne dans la présente invention, un acide protonique ayant un pKa dans l'eau inférieur à celui du composé de type nitrile de départ.

Le pKa est défini comme la constante de dissociation ionique du couple acide/base, lorsque l'eau est utilisée comme solvant.

Comme exemples non limitatifs d'acides protoniques forts, on peut citer plus particulièrement les hydracides tels que l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ; les oxyacides halogénés ou non tels que l'acide sulfurique, l'acide perchlorique ; les acides sulfoniques halogénés ou non tels que l'acide fluorosulfonique, l'acide chlorosulfonique ou l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide éthanedisulfonique,

l'acide benzènesulfonique, les acides benzènedisulfoniques, les acides toluènesulfoniques, les acides xylènesulfonique, les acides naphtalènesulfoniques et les acides naphtalènedisulfoniques ; les acides halogénocarboxyliques tels que notamment l'acide trichloroacétique.

5 Parmi ces acides, on utilise de préférence l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide méthanesulfonique.

On fait appel de préférence à des solutions concentrées d'acide car la présence d'eau dans le milieu ralentit la cinétique réactionnelle.

10 Par exemple, on fait appel à une solution d'acide chlorhydrique à 37 % en poids, à une solution d'acide sulfurique d'au moins 95 %, de préférence supérieure à 98 %.

Avantageusement, on utilise l'acide chlorhydrique sous forme gazeuse.

15 La quantité d'acide exprimée par le rapport du nombre d'équivalents de protons au nombre de moles de composé de type nitrile peut varier entre environ 1 et environ 10, et de préférence entre 2 et 4.

Le procédé de l'invention est généralement mise en œuvre sous pression atmosphérique mais de préférence, sous atmosphère contrôlée de gaz inertes. On peut établir une atmosphère de gaz rares, de préférence l'argon mais il est plus économique de faire appel à l'azote.

20 L'invention peut être mise en œuvre selon plusieurs modes d'exécution.

Une première variante consiste à charger le composé de type nitrile et l'alcanol, éventuellement un solvant organique, puis à introduire l'acide de préférence un bullage d'acide chlorhydrique.

25 Une des caractéristiques du procédé de l'invention est le choix de la température réactionnelle.

Celle-ci est d'au moins 45°C. La borne supérieure de la température est de préférence inférieure à la température d'ébullition de l'alcanol.

Par « inférieur », on entend généralement deux ou trois degrés en moins.

30 Dans le cas d'un alcool inférieur comme le méthanol ou l'éthanol, la température est choisie avantageusement entre 45°C et 60°C, de préférence entre 50°C et 60°C.

Pour un alcool plus lourd, la borne inférieure critique est supérieure à 45°C mais de préférence correspond à la température à laquelle apparaît l'halogénure d'alkyle par exemple dans le cas de la mise en œuvre de l'acide chlorhydrique.

35 Il est à noter que le rendement est d'autant plus élevé que la température choisie est plus haute.

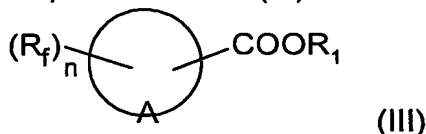
L'addition de l'acide se fait d'une manière progressive, en continu ou par fractions pendant une durée variant de préférence entre 3 et 8 heures.

En fin de réaction, on obtient l'ester dans le milieu réactionnel qui peut être récupéré d'une manière classique. On peut ajouter de l'eau de telle sorte que l'on solubilise les sels formés et l'acide obtenu reste en phase organique.

On laisse décanter le milieu réactionnel puis l'on sépare les phases organique et aqueuse.

Le produit obtenu se trouve en phase organique et l'on peut éventuellement l'extraire avec un solvant organique non miscible et l'on peut citer notamment le toluène ou le monochlorobenzène.

Il peut être représenté par la formule (III) :



dans ladite formule (III) :

- A, R_f, R₁ et n ont la signification donnée précédemment.

Selon une autre variante du procédé de l'invention et qui est préférée, on fait réagir comme précédemment décrit le composé de type nitrile et l'alcanol, éventuellement en présence d'un solvant organique, puis l'on introduit l'acide de préférence un bullage d'acide chlorhydrique.

Comme mentionnée précédemment, l'addition de l'acide est progressive et peut être faite entre 3 et 8 heures.

Dans une étape suivante, on élimine l'eau formée au cours de la réaction par distillation. Il est possible que l'eau soit accompagnée de l'alcool en excès selon son point d'ébullition.

A cet effet, on conduit la distillation à une température comprise entre 40°C et 120°C, à pression atmosphérique ou sous pression réduite allant de 10 mm de mercure jusqu'à la pression atmosphérique, de préférence comprise entre 10 et 200 mm de mercure.

Afin d'améliorer le rendement, on ajoute à nouveau l'alcanol et l'acide mais en quantités moindres.

Ainsi, l'alcanol est mis en oeuvre en une quantité telle que le rapport entre le nombre de moles d'alcanol et le nombre de moles de composé de type nitrile (I) varie entre environ 1 et environ 3.

Pour ce qui est de l'acide, la quantité d'acide exprimée par le rapport du nombre d'équivalents de protons au nombre de moles de composé de type nitrile varie entre environ 1 et environ 2.

Après maintien à une température choisie entre 45°C et une température inférieure à la température d'ébullition de l'alcanol, de préférence environ 60°C, pendant une durée de 3 à 8 heures, on obtient l'ester répondant à la formule (III).

L'ester obtenu peut être séparé d'une manière classique et notamment comme précédemment décrit c'est-à-dire ajout d'eau, séparation des phases organique et aqueuse et éventuellement extraction dans un solvant organique approprié.

5 Le procédé de l'invention permet d'accéder aux esters avec une cinétique réactionnelle élevée, un taux de conversion élevé et un bon rendement réactionnel.

Le présent procédé se prête tout particulièrement bien à une mise en oeuvre continue.

10 On donne ci-après un exemple de réalisation de l'invention donné à titre illustratif et sans caractère limitatif.

Dans les exemples, on définit les abréviations utilisées ainsi :

15 Le taux de conversion (TT) correspond au rapport entre le nombre de substrat transformées et le nombre de moles de substrat engagées.

Le rendement (RR) correspond au rapport entre le nombre de moles de produit formées et le nombre de moles de substrat engagées.

Exemple 1

20 Dans un réacteur en verre de 3 litres muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant, d'un dispositif d'introduction d'un gaz et d'un thermomètre, on charge :

- 1027 g (6,00 mol) de m-trifluorométhylbenzonitrile,
- et 576 g (18,0 mol) de méthanol sec.

25 On agite, puis l'on introduit, dès la température ambiante, par un tube plongeant, à partir d'une bouteille sur balance, de l'acide chlorhydrique gazeux à un débit de 110 g/h (3 m/h) pendant 2 heures, soit 219 g (6,0 mol).

On chauffe le milieu réactionnel jusqu'à 60°C.

30 Après avoir introduit l'acide chlorhydrique gazeux pendant 2 h, on poursuit encore son introduction, en réduisant le débit par 2 : soit 219 g (6,0 mol) en 4 heures.

La température est toujours maintenue à 60°C pendant cette introduction puis maintien durant 1 heure.

35 L'analyse du brut réactionnel par chromatographie en phase gazeuse indique TT(m-trifluorométhylbenzonitrile) de l'ordre de 85 %, RR(3-(trifluorométhyl)benzoate de méthyle) de l'ordre de 75 %.

Après ce maintien, le réacteur est mis sous pression réduite de 100 mm de mercure pour distiller le méthanol et l'eau à une température de 70 - 75°C. Le

volume du distillat est de 350 ml.

Au concentrat obtenu après distillation, on ajoute 576 g de méthanol sec puis l'on introduit de l'acide chlorhydrique gazeux avec le même protocole soit 219 g d'acide chlorhydrique gazeux sec en 2 heures en laissant monter la température jusqu'à 60°C et en maintenant cette valeur.

La réaction nécessite 3 heures de maintien à 60°C.

La réaction terminée, la masse réactionnelle est refroidie à 40°C puis de l'eau (1000 g) est ajoutée pour solubiliser le chlorure d'ammonium, les couches aqueuse et organique sont séparées par décantation.

La couche organique est lavée à l'eau bicarbonatée (1 %) pour la neutraliser.

L'analyse par CPG indique alors un TT(m-trifluorométhylbenzonitrile) > 98 %, un RR(3-(trifluorométhyl)benzoate de méthyle) > 95 %.

Exemple 2

Dans un réacteur, on charge :

- 1027 g (6,00 mol) de m-trifluorométhylbenzonitrile,
- et 576 g (18,0 mol) de méthanol sec.

On agite, puis l'on introduit, dès la température ambiante, par un tube plongeant, à partir d'une bouteille sur balance, de l'acide chlorhydrique gazeux à un débit de 110 g/h pendant 3 heures, soit 219 g (6,0 mol), tout en maintenant la température à 20 - 25°C.

Après 5 heures de maintien à 20 - 25°C suivie d'une hydrolyse du milieu réactionnel, on effectue une analyse par chromatographie en phase gazeuse qui montre un taux de transformation du m-trifluorométhylbenzonitrile de 70 % et un rendement en 3-(trifluorométhyl)benzoate de méthyle de 42 %.

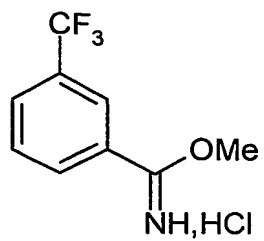
Exemple comparatif 3

On reproduit l'exemple 1 mais en maintenant une température de 40°C pendant 6 heures.

Il n'y a formation que de traces de 3-(trifluorométhyl)benzoate de méthyle.

Le produit formé majoritairement à raison de 90 % est le chlorhydrate d'iminoester de formule :

10

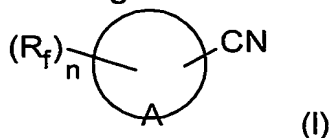


Ce dernier précipite dans le milieu et peut donc être séparé par filtration.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de préparation d'un ester d'un acide carboxylique aromatique porteur d'au moins un groupe perfluoroalkyle sur le cycle aromatique caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir un composé aromatique porteur d'au moins un groupe perfluoroalkyle et d'au moins un groupe nitrile sur le cycle aromatique, un alcool et un acide protonique fort, à une température d'au moins 45°C, puis à récupérer l'ester obtenu.

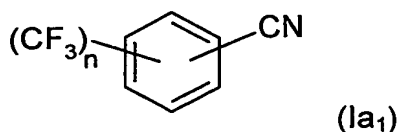
- 10 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le composé aromatique porteur d'au moins un groupe nitrile et d'au moins un groupe perfluoroalkyle répond à la formule générale :



dans ladite formule (I) :

- 15 - A représente le reste d'un cycle benzénique ou naphthalénique,
 - R_f représente une chaîne perfluoroalkyle de formule $-\text{[CF}_2\text{]}_p-\text{CF}_3$ dans laquelle p représente un nombre allant de 0 à 10,
 - n est un nombre au moins égal à 1, de préférence compris entre 1 et 3.

- 20 3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé par le fait que le composé aromatique porteur d'au moins un groupe nitrile et d'au moins un groupe perfluoroalkyle répond à la formule générale :



dans ladite formule (Ia₁) :

- 25 - n est un nombre au moins égal à 1, de préférence compris entre 1 et 3,
 - au moins un groupe trifluorométhyle est en position 3, 4 ou 5.

- 30 4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé par le fait que le composé de type nitrile répond à la formule (Ia₁) dans laquelle n est un nombre égal à 1 et le groupe trifluorométhyle est en position 3 ou 4 ou dans laquelle n est un nombre égal à 2 et les deux groupes trifluorométhyle se situent en position 3 et 4 ou 3 et 5.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que le composé de type nitrile est substitué, de préférence par des groupes alkyle ou alkoxy, groupes nitro ou atomes d'halogène, chlore ou brome.

5 6 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le composé aromatique porteur d'au moins un groupe nitrile et d'au moins un groupe perfluoroalkyle est le m-trifluorométhylbenzonitrile.

10 7 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'alcanol répond à la formule suivante :



dans ladit formule (II), R_1 représente un groupe alkyle, cycloalkyle ou arylalkyle.

15 8 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que l'alcanol est le méthanol ou l'éthanol.

20 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que l'alcanol est mis en oeuvre en une quantité telle que le rapport entre le nombre de moles d'alcanol et le nombre de moles de composé de type nitrile (I) varie entre environ 1 et environ 20, de préférence entre 2 et 6.

25 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé par le fait que la concentration du composé de type nitrile dans le milieu est d'au moins 50 % en poids, de préférence comprise entre 70 et 85 % en poids.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre un solvant organique.

30 12 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre un acide protonique ayant un pKa dans l'eau inférieur à celui du composé de type nitrile de départ.

35 13 - Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que l'acide protonique fort est choisi parmi les hydracides tels que l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ; les oxyacides halogénés ou non tels que l'acide sulfurique, l'acide perchlorique ; les acides sulfoniques halogénés ou non tels que l'acide fluorosulfonique, l'acide chlorosulfonique ou l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique,

l'acide éthanedisulfonique, l'acide benzènesulfonique, les acides benzènedisulfoniques, les acides toluènesulfoniques, les acides xylènesulfonique, les acides naphtalènesulfoniques et les acides naphtalènedisulfoniques ; les acides halogénocarboxyliques tels que notamment l'acide trichloroacétique.

14 - Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que l'acide protonique fort est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide méthanesulfonique.

15 - Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que l'acide chlorhydrique est mis en œuvre sous forme gazeuse.

16 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 15 caractérisé par le fait que la quantité d'acide exprimée par le rapport du nombre d'équivalents de protons au nombre de moles de composé de type nitrile peut varier entre environ 1 et environ 10, et de préférence entre 2 et 4.

17 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé par le fait que le procédé est mis en œuvre sous pression atmosphérique mais de préférence, sous atmosphère contrôlée de gaz inertes, de préférence l'azote.

18 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 par le fait que l'on charge le composé de type nitrile et l'alcanol, éventuellement un solvant organique, puis l'on introduit l'acide de préférence un bullage d'acide chlorhydrique.

19 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé par le fait que la température de la réaction se situe entre 45°C et une température inférieure à la température d'ébullition de l'alcanol.

20 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé par le fait que la température de la réaction se situe entre 50°C et 60°C dans le cas du méthanol ou de l'éthanol.

21 - Procédé selon la revendication 20 caractérisé par le fait que l'addition de l'acide se fait d'une manière progressive, en continu ou par fractions.

22 - Procédé selon la revendication 19 caractérisé par le fait que l'on ajoute de l'eau, on laisse décanter le milieu réactionnel puis l'on sépare les phases organique et aqueuse.

5 23 - Procédé selon la revendication 22 caractérisé par le fait que l'on extrait l'ester obtenu à l'aide d'un solvant organique à partir de la phase organique.

24 - Procédé selon la revendication 19 caractérisé par le fait que l'on élimine l'eau formée au cours de la réaction par distillation.

10

25 - Procédé selon la revendication 24 caractérisé par le fait que l'eau est éliminée par distillation à une température comprise entre 40°C et 120°C, à pression atmosphérique ou sous pression réduite allant de 10 mm de mercure jusqu'à la pression atmosphérique, de préférence comprise entre 10 et 200 mm

15

26 - Procédé selon la revendication 24 caractérisé par le fait que l'on ajoute à nouveau l'alcanol et l'acide.

20 27 - Procédé selon la revendication 26 caractérisé par le fait l'alcanol est mis en oeuvre en une quantité telle que le rapport entre le nombre de moles d'alcanol et le nombre de moles de composé de type nitrile (I) varie entre environ 1 et environ 3.

25 28 - Procédé selon la revendication 26 caractérisé par le fait que l'acide est mis en oeuvre en une quantité telle que le rapport du nombre d'équivalents de protons au nombre de moles de composé de type nitrile varie entre environ 1 et environ 2.

30 29 - Procédé selon la revendication 26 caractérisé par le fait que après maintien à une température choisie entre 45°C et une température inférieure à la température d'ébullition de l'alcanol, on récupère l'ester obtenu.

35 30 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 29 caractérisé par le fait que l'ester obtenu est un (trifluorométhyl)benzoate de méthyle.

31 - Procédé selon la revendication 30 caractérisé par le fait que l'ester obtenu est le 3-(trifluorométhyl)benzoate de méthyle.